

MC 22 : Techniques électrochimiques d'analyse

Plan et transition

I- Titrage par méthode électrochimique

A) Titrage à courant nul

Fosset p. 299 : Dosage du sel de Mohr par KMnO_4 (manip 358)

Phase de manip : **Chute de burette et prise de point**

Note : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

Tr : On étudie des réactions spontanées à l'équilibre thermodynamique. Mais on peut aussi utiliser l'énergie électrique pour faire des réactions thermodynamiquement non favorable.

B) Titrage coulométrique : contrôle qualité de la vitamine C

BUP 2015 n°972 p.403 : Dosage coulométrique de la vitamine C (manip 477)

Phase de manip : **Lancement de l'électrolyse et peser de l'électrode**

Note : faire la mesure du courant par gravimétrie

Tr : Le titrage électrochimique nous permettent de remonter à des concentrations. Néanmoins, on doit avoir une connaissances de la réactivités des espèces électroactives. Il faut donc faire l'étude de celle-ci.

II- Analyse d'espèces électroactives

A) Étude du phénomène de corrosion **

BUP 850 p.312 : Anodisation de l'aluminium (manip 48)

Phase de manip : **Tracé des courbes de Tafel**

Note : $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -2,76 \text{ V}$

Tr : La corrosion est due à l'instabilité de l'aluminium au DO +0 en solution aqueuse. Néanmoins, il est possible de stabiliser des degrés d'oxydation des métaux en solution par le changement des ligands.

B) Étude de la stabilisation du Fe(I)

BUP 925 p.671 : Stabilisation de Fe(I) (manip 333)

Phase de manip : **Enregistrement de la CV**

Note : Faire une CV avec FeCl_3 en comparaison

Discours

Introduction :

- ♦ **Électrochimie** = phénomène chimique dû à des échanges d'énergie électronique basée sur des **réactions d'oxydoréduction**
- ♦ Échanges électronique => modification chimique des espèces en solution
- ♦ Nécessite l'utilisation d'une **cellule électrochimique** constitué d'au moins 2 électrodes immergées dans un électrolyte
- ♦ Grands **domaines d'applications** :
 - Électrosynthèse
 - Stockage et conversion d'énergie
 - **Méthodes d'analyse**
- ♦ Méthode d'analyse **quantitative ou qualitative**

Manip 1 :

- Titration à **courant nul**
- Complexation par les ions sulfates du fer => $E^{\circ}_{\text{apparent}}(\text{Fe(III)/Fe(II)}) = 0,67 \text{ V}$
- Au début : E_{mixte} entre Fe(III)/Fe(II) et H^+/H_2
- Avant équivalence : $E_{\text{eq}}(\text{Fe(III)/Fe(II)})$
- Au voisinage : E_{mixte} entre Fe(III)/Fe(II) et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
- Après : E_{mixte} entre $\text{MnO}_4^-/\text{Mn(II)}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Support : Équation de réaction, E°

Manip 2 :

- On titre l'**acide ascorbique** du comprimé
- A l'anode : oxydation des ions iodures => **diode qui réagit avec l'acide ascorbique (titrage indirect)**
- A la cathode : réduction des protons
- Protection pour éviter la réduction des espèces oxydées à l'anode
- Blanc en première manip => corriger l'erreur systématique

Support : Équation de réaction, schéma du montage avec équations à chaque électrode

Manip 3 :

- **Corrosion = 5% du PIB mondiale**
- Déjà une **couche d'alumine naturelle** mais trop fine (5 à 10 nm) et poreuse
- Besoin de chauffer pour colmater les pores
- **Tafel** permet de quantifier la **vitesse de corrosion**
- Courant de corrosion plus faible après protection

Manip 4 :

- CV de FeCl_3 : seulement +3 et +2
- CV porphyrine : **+1 visible !**
- Ligands = > autre E° et même au degré stabilisé

Support : E° théorique à prendre dans Artero

Conclusion : On a fait durant ce montage, des **études quantitatives** permettant de remonter à des quantités de matières, mais aussi à des vitesses de réactions. L'électrochimie nous permet également **l'étude qualitative** du comportement d'espèces électroactives en solution. Mais dans chaque exemple, on avait peu d'espèces mélangées en solution, si bien que l'analyse était facile. Cependant, lorsque les mélanges se complexifient, les **espèces électroactives et donc les réactions d'oxydoréduction sont nombreuses**. C'est pourquoi, il est primordiale de développer **des électrodes spécifiques** pour faciliter l'analyse